

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

Atty. Docket #  
CSC-029

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JC872 U.S. PTO  
09/863503  
05/23/01

出願年月日  
Date of Application: 2000年 5月26日

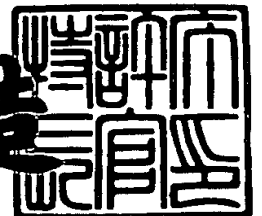
出願番号  
Application Number: 特願2000-157191

出願人  
Applicant(s): 本田技研工業株式会社

2001年 3月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3025671

【書類名】 特許願

【整理番号】 PCQ15229HK

【提出日】 平成12年 5月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00  
H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 秋田 浩司

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077665

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100077805

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001834

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711295

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

有保護膜複合電解質およびその製造方法とそれを備える燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学的セルが具備する 1 対の電極のうち一方の電極から他方の電極へとイオンを輸送するための有保護膜複合電解質であって、マトリックス中に液状電解質が含浸された複合電解質の表面が架橋された高分子からなる膜で被覆されていることを特徴とする有保護膜複合電解質。

【請求項 2】

請求項 1 記載の有保護膜複合電解質において、前記マトリックスが高分子からなり、かつ前記膜が前記マトリックスを構成する高分子を架橋することにより形成されたものであることを特徴とする有保護膜複合電解質。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の有保護膜複合電解質において、前記液状電解質がリン酸、硫酸またはメタンスルホン酸のいずれかであり、かつ前記膜が第二級アミンのモノマーを構造単位として有する塩基性高分子からなることを特徴とする有保護膜複合電解質。

【請求項 4】

請求項 3 記載の有保護膜複合電解質において、前記塩基性高分子がイソシアネート基を 2 つ以上含む架橋剤により架橋されていることを特徴とする有保護膜複合電解質。

【請求項 5】

ガス拡散層と前記ガス拡散層に積層された電極触媒層とをそれぞれ具備するアノード側電極およびカソード側電極の間に、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載された有保護膜複合電解質が介装される電解質・電極接合体を有する単セルを備えることを特徴とする燃料電池。

【請求項 6】

マトリックス中に液状電解質を含浸させることによりマトリックスと液状電解

質とを複合化して複合電解質とする工程と、

前記複合電解質の表面に架橋可能な高分子を架橋剤とともに付着させる工程と

、  
前記高分子と前記架橋剤とを相互反応させることにより架橋高分子からなる膜を形成する工程と、

を備えることを特徴とする有保護膜複合電解質の製造方法。

【請求項 7】

高分子からなるマトリックス中に液状電解質を含浸させることによりマトリックスと液状電解質とを複合化して複合電解質とする工程と、

前記マトリックスを構成する高分子を架橋剤で架橋することにより前記マトリックスの表面に架橋高分子からなる膜を形成する工程と、

を備えることを特徴とする有保護膜複合電解質の製造方法。

【請求項 8】

請求項 6 または 7 記載の製造方法において、リン酸、硫酸またはメタンスルホン酸のいずれかを前記液体電解質として使用し、かつ第二級アミンのモノマーを構造単位として有する塩基性高分子を前記膜の構成材料として使用することを特徴とする有保護膜複合電解質の製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 記載の製造方法において、前記架橋剤としてイソシアナート基を 2 個以上含む物質を使用することを特徴とする有保護膜複合電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気化学的セル、特に燃料電池に好適に使用される、マトリックス中に液体電解質が含浸された複合電解質の表面が高分子膜で被覆されてなる有保護膜複合電解質およびその製造方法と該有保護膜複合電解質を備える燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リン酸型燃料電池の単セルの概略全体構成を図 5 に示す。この単セル 1 は、アノード側電極 2、カソード側電極 3 および両電極 2、3 の間に介装された複合電解質 4 が互いに接合されてなる電解質・電極接合体 5 を備える。

【0003】

複合電解質 4 は、炭化珪素多孔質体の細孔中に図示しない濃厚リン酸（液状電解質）が含浸されてなるものが一般的であるが、ポリベンゾイミダゾール等の塩基性高分子からなる高分子膜にリン酸または硫酸を含浸させてなるものも知られている（米国特許第 5 5 2 5 4 3 6 号公報参照）。

【0004】

一方、アノード側電極 2 およびカソード側電極 3 は、図 6 に示すように、カーボン紙からなるガス拡散層 6 と、白金が表面に担持された炭素が該ガス拡散層 6 の表面に一様に積層されてなる電極触媒層 7 とで構成されている。

【0005】

このような電解質・電極接合体 5 は、1 対のセパレータ 8 a、8 b の間に介装され、該 1 対のセパレータ 8 a、8 b の外側には集電用電極 9 a、9 b がそれぞれ配置され、さらに該集電用電極 9 a、9 b の外側にはエンドプレート 10 a、10 b がそれぞれ配置される（図 5 参照）。そして、該エンドプレート 10 a、10 b 同士が図示しないボルトで互いに連結されることにより、電解質・電極接合体 5、セパレータ 8 a、8 b および集電用電極 9 a、9 b がエンドプレート 10 a、10 b で挟持される。なお、セパレータ 8 a、8 b には、後述する燃料ガスまたは酸素含有ガスをアノード側電極 2 またはカソード側電極 3 に供給するためのガス流路 11 a、11 b がそれぞれ形成されている。

【0006】

リン酸型燃料電池は、上記した構成の単セル 1 同士が所定の数積層されるとともに電氣的に直列接続された燃料電池スタック（図示せず）が容器内に収容されることにより構成される。

【0007】

このような構成のリン酸型燃料電池を運転するに際しては、まず、セパレータ 8 a のガス流路 11 a を介して各単セル 1 のアノード側電極 2 に水素含有ガス等

の燃料ガスが供給され、その一方で、セパレータ 8 b のガス流路 1 1 b を介してカソード側電極 3 に空気等の酸素含有ガスが供給される。燃料ガスおよび酸素含有ガスは両電極 2、3 を構成するガス拡散層 6 を通過した後、電極触媒層 7 に至る。そして、アノード側電極 2 の電極触媒層 7 において、燃料ガス中の水素が以下の反応式 (a) に示される反応を起こすことにより水素イオンおよび電子が生成する。

【0 0 0 8】

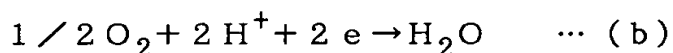


生成した水素イオンは、複合電解質 4 を介してカソード側電極 3 へ移動する。この間、電子は、アノード側電極 2 およびカソード側電極 3 に電氣的に接続された外部回路に取り出され、該外部回路を付勢するための直流の電気エネルギーとして利用された後、カソード側電極 3 へと至る。

【0 0 0 9】

そして、カソード側電極 3 に移動した水素イオンおよび前記外部回路を介してカソード側電極 3 に到達した電子は、該カソード側電極 3 に供給された酸素含有ガス中の酸素と以下の反応式 (b) に示される反応を起こす。

【0 0 1 0】



なお、未反応の燃料ガスは、セパレータ 8 a のガス流路 1 1 a を介してリン酸型燃料電池の容器外へと排出される。同様に、未反応の酸素含有ガスおよび生成した  $\text{H}_2\text{O}$  は、セパレータ 8 b のガス流路 1 1 b を介してリン酸型燃料電池の容器外へと排出される。

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、反応式 (b) における  $\text{H}_2\text{O}$  の状態は、リン酸型燃料電池の運転温度に依存する。通常、リン酸型燃料電池は、各単セル 1 が 1 4 0 ~ 1 9 0 °C 程度の温度に保持された状態で運転される。この場合、 $\text{H}_2\text{O}$  はガス、すなわち、いわゆる水蒸気として生成する。

【0 0 1 2】

これに対して、例えば、各単セル 1 が 1 0 0℃未満に保持された状態で運転された場合、液体（水）として生成する  $H_2O$  の比率が上昇し、この水がリン酸型燃料電池の容器内に滞留する。このため、複合電解質 4 中のリン酸がこの水中に溶出してしまう。この水はガス流路 1 1 a、1 1 b を介して最終的に容器外へと排出されるが、この際に溶出したリン酸も排出されるため、複合電解質 4 中のリン酸の濃度が低下する。その結果、リン酸型燃料電池の電池特性が低下してしまうという不具合が惹起される。

## 【 0 0 1 3 】

特に、上記した米国特許第 5 5 2 5 4 3 6 号公報に記載されているように、ポリベンゾイミダゾール等の塩基性高分子からなる高分子膜にリン酸等を含浸させてなる複合電解質を使用した場合、リン酸が溶出することによって高分子膜が縮小することがある。このような事態が生じると、高分子膜が損傷したり、燃料ガスのカソード側電極 3 への漏れまたは酸素含有ガスのアノード側電極 2 への漏れが生じたりするという不具合を招く。

## 【 0 0 1 4 】

そこで、複合電解質 4 の表面を保護膜で被覆することによりリン酸の溶出を防止することも考えられる。

## 【 0 0 1 5 】

しかしながら、この場合、代表的な膜形成法である物理的気相成長（PVD）法や化学的気相成長（CVD）法を採用することはできない。PVD法を行う際には、PVD装置のチャンバに膜の形成対象を配置した後、該チャンバ内を高真空にする必要があるが、膜の形成対象が炭化珪素多孔質体または高分子膜にリン酸や硫酸等の液状電解質が含浸されてなる複合電解質 4 である場合、該チャンバ内を高真空にすることが著しく困難であるからである。また、CVD法を行うためには複合電解質 4 を加熱して高温にする必要があるが、この際に液状電解質が揮散除去されてしまうからである。

## 【 0 0 1 6 】

さらに、電気メッキや無電解メッキ等のメッキ法を採用することもできない。複合電解質 4 をメッキ浴中に浸漬した際に、液状電解質がメッキ浴中に溶出して



しまうからである。

【0017】

このように、液状電解質が含浸された炭化珪素多孔質体や高分子膜の表面に保護膜を形成することはきわめて困難であり、未だに達成されていない。一方、炭化珪素多孔質体や高分子膜を保護膜で被覆した後に液状電解質を含浸すればよいとも考えられるが、保護膜を介して炭化珪素多孔質体や高分子膜中に液状電解質を浸透させることは著しく困難である。

【0018】

したがって、リン酸型燃料電池を運転する場合、ヒータ等で単セル1を加温することにより該単セル1の温度が上記したような範囲内に維持されるように制御している。しかしながら、このようにヒータ等を組み込んでリン酸型燃料電池を構成する場合、リン酸型燃料電池を小型化することが困難であるという不具合がある。また、リン酸型燃料電池を運転する際にはヒータ等に通電しなければならないため、運転コストが高騰するという不具合がある。

【0019】

本発明は上記した種々の問題を解決するためになされたもので、電気化学的セルの容器内に水が存在する場合であっても、この水に液状電解質が溶出することを回避することが可能な有保護膜複合電解質およびその製造方法と該有保護膜複合電解質を備える燃料電池を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するために、本発明に係る有保護膜複合電解質は、電気化学的セルが具備する1対の電極のうち一方の電極から他方の電極へとイオンを輸送するための有保護膜複合電解質であって、マトリックス中に液状電解質が含浸された複合電解質の表面が架橋された高分子からなる膜で被覆されていることを特徴とする。

【0021】

高分子膜が表面に被覆されているため、液状電解質がこの高分子膜の外部へと滲出することが著しく抑制される。これにより、液状電解質が水に溶出すること

を回避することができる。すなわち、架橋された高分子からなる膜は、保護膜として機能する。

【 0 0 2 2 】

しかも、架橋された高分子は耐熱性が優れている。このため、電気化学的セルが高温に曝された場合であっても複合電解質に対する保護能が低下することが抑制される。

【 0 0 2 3 】

なお、前記マトリックスが高分子からなる場合、前記膜は、この高分子を架橋することにより得ることができる。すなわち、マトリックス自体を架橋することによって架橋された高分子からなる膜を形成することができる。

【 0 0 2 4 】

液状電解質がリン酸、硫酸またはメタンスルホン酸のいずれかである場合、前記膜の構成材料を、第二級アミンのモノマーを構造単位として有する塩基性高分子とすることが好ましい。マトリックスが炭化珪素多孔質体または高分子からなる場合のいずれであっても、塩基性高分子が酸性の液状電解質に引き寄せられ、複合電解質の表面に効率よく付着するからである。そして、この塩基性高分子を架橋させることにより容易かつ簡便に前記膜を得ることができるからである。

【 0 0 2 5 】

なお、第二級アミンのモノマーを構造単位として有する塩基性高分子の架橋剤の好適な例としては、イソシアネート基を2つ以上含む物質を挙げることができる。

【 0 0 2 6 】

また、本発明に係る燃料電池は、ガス拡散層と前記ガス拡散層に積層された電極触媒層とをそれぞれ具備するアノード側電極およびカソード側電極の間に、上記した有保護膜複合電解質が介装された電解質・電極接合体を有する単セルを備えることを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

この場合、アノード側電極とカソード側電極との間に介装された前記有保護膜複合電解質は、アノード側電極からカソード側電極へと水素イオンを輸送する役

割を果たす。そして、この燃料電池の容器内に水が滞留した場合であっても、有保護膜複合電解質はその表面に高分子膜が形成されてなるので、上記したように液状電解質が水に溶出することが抑制される。これにより、燃料電池の電池特性が低下することを回避することができる。

## 【 0 0 2 8 】

しかも、このような構成とすることによって燃料電池を比較的低温で運転することが可能となるので、単セルを加温するヒータ等を小型化することができるとともに該ヒータ等への通電量を低減することができる。その結果、燃料電池を小型化することができ、かつ該燃料電池の運転コストを低廉化することができる。

## 【 0 0 2 9 】

また、燃料電池が高温で運転された場合であっても、架橋された高分子からなる膜が耐熱性に優れるものであるので、該膜の複合電解質に対する保護能が低下することが抑制される。

## 【 0 0 3 0 】

さらに、本発明に係る有保護膜複合電解質の製造方法は、マトリックス中に液状電解質を含浸させることによりマトリックスと液状電解質とを複合化して複合電解質とする工程と、前記複合電解質の表面に架橋可能な高分子を架橋剤とともに付着させる工程と、前記高分子と前記架橋剤とを相互反応させることにより架橋高分子からなる膜を形成する工程とを備えることを特徴とする。

## 【 0 0 3 1 】

この製造方法は、マトリックスが炭化珪素多孔質体または高分子からなる場合のいずれであっても採用することができる。

## 【 0 0 3 2 】

さらにまた、本発明に係る有保護膜複合電解質の製造方法は、高分子からなるマトリックス中に液状電解質を含浸させることによりマトリックスと液状電解質とを複合化して複合電解質とする工程と、前記マトリックスを構成する高分子を架橋剤で架橋することにより前記マトリックスの表面に架橋高分子からなる膜を形成する工程とを備えることを特徴とする。

## 【 0 0 3 3 】

すなわち、この場合、マトリックスを構成する高分子自体が架橋される。

【 0 0 3 4 】

要するに、複合電解質の表面に付着した高分子またはマトリックスを構成する高分子自体を架橋させることにより、液状電解質が揮散除去する程度の高温にまで複合電解質を昇温することなく、しかも、容易かつ簡便に、架橋された高分子からなる膜（保護膜）を形成することができる。

【 0 0 3 5 】

液体電解質としてリン酸、硫酸またはメタンスルホン酸のいずれかを使用する場合、第二級アミンのモノマーを構造単位として有する塩基性高分子を前記膜の構成材料として使用することが好ましい。上記したように、マトリックスが炭化珪素多孔質体または高分子からなる場合のいずれであっても、塩基性高分子が酸性の液状電解質に引き寄せられ、複合電解質の表面に効率よく付着するからである。そして、この塩基性高分子を架橋させることにより容易かつ簡便に前記膜を得ることができるからである。

【 0 0 3 6 】

なお、かつ第二級アミンのモノマーを構造単位として有する塩基性高分子を架橋する架橋剤の好適な例としてイソシアナート基を 2 個以上含む物質が挙げられることは上述したとおりである。

【 0 0 3 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る有保護膜複合電解質につき、それを備える燃料電池との関係で好適な実施の形態を挙げ、添付の図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図 5 および図 6 に示される構成要素に対応する構成要素については同一の参照符号を付し、その詳細な説明を省略する。

【 0 0 3 8 】

本実施の形態に係る燃料電池における単セル 2 0 を図 1 に示す。この単セル 2 0 においては、アノード側電極 2 とカソード側電極 3 との間に有保護膜複合電解質 2 2 が介装されており、これらが互いに接合されることにより電解質・電極接合体 2 4 が構成されている。

## 【 0 0 3 9 】

この電解質・電極接合体 2 4 は 1 対のセパレータ 8 a、8 b の間に介装されており、かつ該 1 対のセパレータ 8 a、8 b の外側には集電用電極 9 a、9 b がそれぞれ配置されている。さらに、該集電用電極 9 a、9 b の外側にはエンドプレート 1 0 a、1 0 b がそれぞれ配置されており、該エンドプレート 1 0 a、1 0 b 同士は図示しないボルトで互いに連結されている。

## 【 0 0 4 0 】

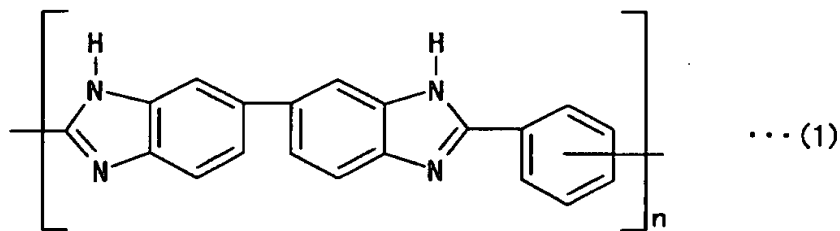
ここで、有保護膜複合電解質 2 2 の概略縦断面図を図 2 に示す。この図 2 に示されるように、有保護膜複合電解質 2 2 は、マトリックス 2 6 中に図示しない液状電解質が含浸されてなる複合電解質 2 8 の表面に、架橋された高分子（以下、架橋体という）からなる架橋体保護膜 3 0 が被覆されることにより構成されている。

## 【 0 0 4 1 】

複合電解質 2 8 を構成するマトリックス 2 6 は、その内部に液状電解質を含浸して保持することができるものであれば特に限定されるものではなく、炭化珪素多孔質体等であってもよいが、塩基性高分子からなる高分子膜であることが好ましい。この場合、後述するように、マトリックス 2 6 の表面を架橋させることによって容易に架橋体保護膜 3 0 を形成することができるからである。液状電解質を含浸して保持することができ、かつ容易に架橋することができる塩基性高分子としては、例えば、以下の化学式（1）～（4）に示すように、第二級アミンのモノマーを構造単位として有するものを挙げることができる。

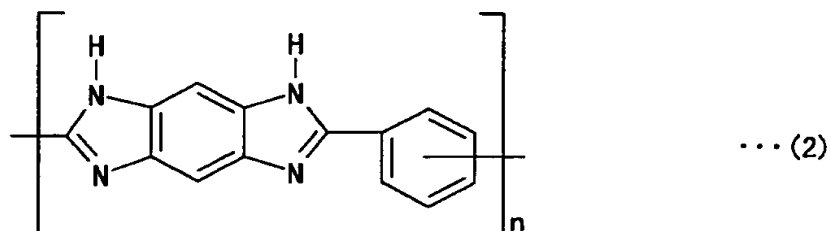
## 【 0 0 4 2 】

## 【化 1】



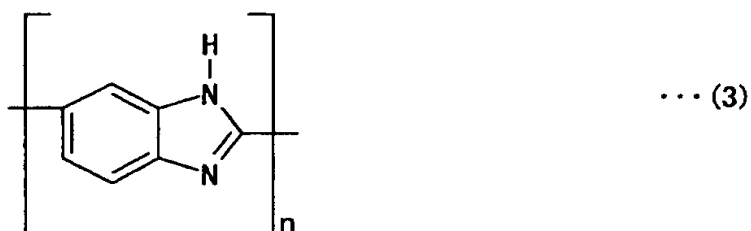
## 【 0 0 4 3 】

【化 2】



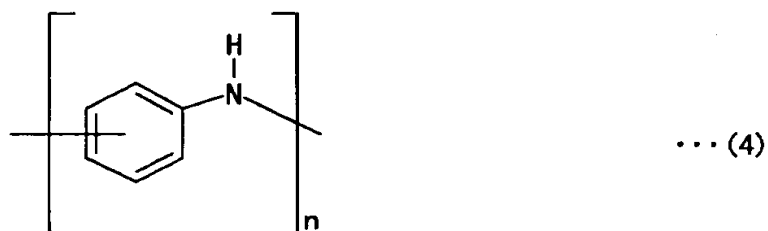
【 0 0 4 4】

【化 3】



【 0 0 4 5】

【化 4】



【 0 0 4 6】

このマトリックス 2 6 中に含浸される液状電解質は、イオン導電性を有する液体であれば特に限定されるものではないが、この場合、単セル 2 0 が燃料電池用の発電セルであるので、水素イオン導電性を有する液状電解質であるリン酸、硫酸またはメタンスルホン酸等が好適である。

【 0 0 4 7】

架橋体保護膜 3 0 は、マトリックス 2 6 上に付着させた高分子を架橋させることにより形成されたもの、または、マトリックス 2 6 を構成する高分子の表面部分を架橋することにより形成されたものである。すなわち、複合電解質 2 8 は架

橋体保護膜 30 で被覆された形態となっており、後述するように、この架橋体保護膜 30 により液状電解質がマトリックス 26 から溶出することが抑制される。なお、架橋体保護膜 30 としては、アノード側電極 2 からカソード側電極 3 への水素イオンの移動を妨げないものが選定されることはいうまでもない。

【0048】

マトリックス 26 が上記化学式 (1) ~ (4) に示されるような第二級アミンのモノマーを構造単位として有する塩基性高分子である場合、該塩基性高分子を架橋させる架橋剤としては、その分子内にイソシアナート基 ( $-NCO$ ) を 2 個以上含むものを挙げることができる。その一般式を、次の化学式 (5) および (6) に示す。

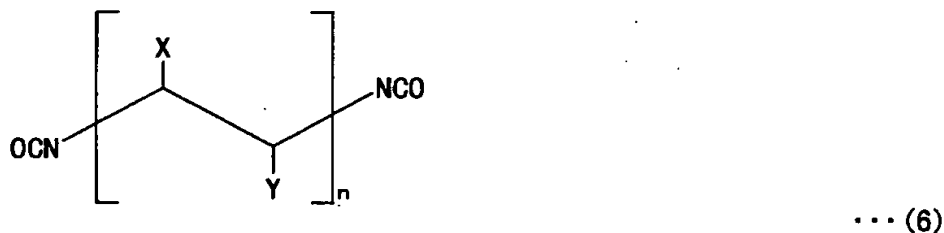
【0049】

【化 5】



【0050】

【化 6】



【0051】

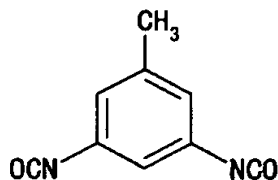
なお、化学式 (5)、(6) における X、Y は、互いに独立に H、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン基またはイソシアナート基からなる群から選択されたいずれかの官能基を示す。また、化学式 (5) においては、X の位置は、1-位および 3-位の位置にあるイソシアナート基 ( $-NCO$ ) に対して 2-位、4-位または 5-位のいずれであってもよい。

【0052】

架橋剤の具体的な例としては、以下の化学式（7）に示されるジシアン酸トルイジンや化学式（8）に示されるヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

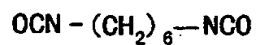
【化 7】



... (7)

【 0 0 5 4 】

【化 8】



... (8)

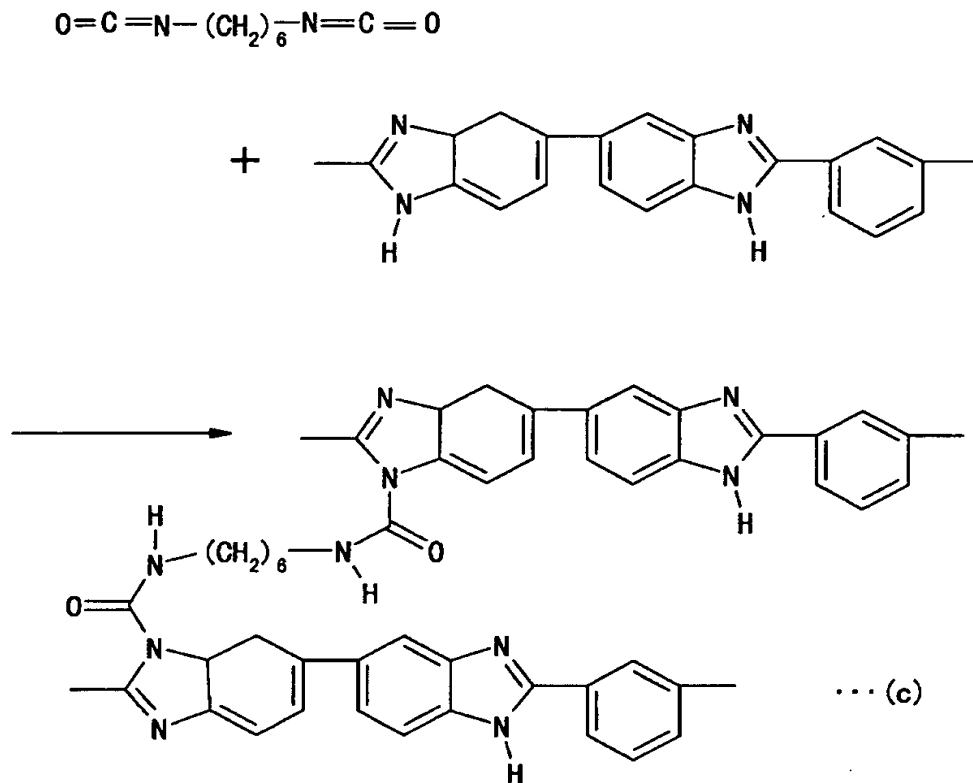
【 0 0 5 5 】

例えば、化学式（1）で示されるポリベンズイミダゾールを化学式（8）に示されるヘキサメチレンジイソシアネートで架橋した場合、以下の反応式（c）に示される反応が起こる。

【 0 0 5 6 】



【化 9】



【0057】

なお、上記したように、架橋体保護膜30によって水素イオンの移動が妨げられることはないので、アノード側電極2とカソード側電極3との間に有保護膜複合電解質22を介装することによって単セル20の電池特性が低下してしまうことはない。しかも、上記したような架橋体は、水に対して不溶である。したがって、リン酸型燃料電池の容器内に水が滞留しても架橋体保護膜30が溶解してしまうことはない。

【0058】

上記した有保護膜複合電解質22を具備する単セル20を積層しかつ電気的に直列接続してスタックとし、容器内に収容することによりリン酸型燃料電池が構成される。

【0059】

このリン酸型燃料電池を100℃未満で運転した場合、上記反応式(b)に従

いカソード側電極 3 で水が生成し、容器内に滞留するようになる。そして、有保護膜複合電解質 2 2 の表面とこの水とが接触する。しかしながら、有保護膜複合電解質 2 2 は、上記したようにその表面に架橋体保護膜 3 0 を有して構成されているものであるので、マトリックス 2 6 および液状電解質が水と直接的に接触することが回避される。しかも、上記したように架橋体保護膜 3 0 が水によって溶解することはない。このため、マトリックス 2 6 中に含浸された液状電解質が水に溶出することが著しく抑制される。

#### 【0060】

このように、表面に架橋体保護膜 3 0 を有する有保護膜複合電解質 2 2 においては、リン酸型燃料電池の容器内に水が滞留した場合であっても液状電解質の濃度が低下することが抑制される。これにより、結局、リン酸型燃料電池の電池特性が低下することを回避することができる。しかも、上記したように架橋体保護膜 3 0 が水素イオンの通過を妨げることはないので、架橋体保護膜 3 0 を形成することによって単セル 2 0 の電池特性の低下を招くことはない。

#### 【0061】

しかも、この有保護膜複合電解質 2 2 を具備するように単セル 2 0 を構成することによって、リン酸型燃料電池を比較的低温で運転することができるようになる。上記したように、この有保護膜複合電解質 2 2 においては、液状電解質が溶出することが抑制されるからである。したがって、単セル 2 0 を加温するヒータ等をより小型のものとすることができ、これに伴って該ヒータ等への通電量を低減することができる。その結果、燃料電池を小型化することができ、かつ該燃料電池の運転コストを低廉化することができる。

#### 【0062】

次に、この有保護膜複合電解質 2 2 の製造方法につき、そのフローチャートである図 3 または図 4 を参照して説明する。

#### 【0063】

第 1 の実施形態に係る製造方法（以下、第 1 の製法という）は、図 3 に示されるように、マトリックス 2 6 中に液状電解質を含浸させることにより複合電解質 2 8 とする工程 S A 1 と、複合電解質 2 8 の表面に架橋可能な高分子を架橋剤と

もに付着させる工程 S A 2 と、高分子と架橋剤とを相互反応させることにより架橋体保護膜 3 0 を形成する工程 S A 3 とを備える。この第 1 の製法は、マトリックス 2 6 が炭化珪素多孔質体または高分子のいずれであっても採用することができる。

#### 【 0 0 6 4 】

まず、工程 S A 1 において、マトリックス 2 6 中に液状電解質を含浸させて複合電解質 2 8 とする。具体的には、マトリックス 2 6 をリン酸、硫酸またはメタンスルホン酸中に浸漬する。マトリックス 2 6 が上記したような塩基性高分子膜からなる場合、該塩基性高分子膜中の液状電解質の濃度が平衡状態に到達するまで静置するようにすればよい。

#### 【 0 0 6 5 】

このようにして得られた複合電解質 2 8 を、液状電解質が揮散除去しない程度に乾燥するようにしてもよい。

#### 【 0 0 6 6 】

次いで、工程 S A 2 において、複合電解質 2 8 の表面に架橋可能な高分子を架橋剤とともに付着させる。すなわち、架橋可能な高分子および架橋剤が溶解された疎水性溶媒中に複合電解質 2 8 を浸漬する。

#### 【 0 0 6 7 】

ここで、架橋可能な高分子としては、水素イオンを通過するものでありかつ水に対して不溶なものであればよい。具体的には、上記した化学式 ( 1 ) ~ ( 4 ) に示されるような第二級アミンのモノマーを構造単位として有する高分子を例示することができる。このような高分子は、マトリックス 2 6 に含浸された液状電解質が酸性であるので、複合電解質 2 8 の表面に引き寄せられる。したがって、該高分子は、複合電解質 2 8 の表面に効率よく被覆される。なお、この場合、架橋剤としては、化学式 ( 5 ) 、 ( 6 ) に一般式が示されるイソシアナート基を 2 つ以上含む物質を例示することができる。

#### 【 0 0 6 8 】

また、架橋可能な高分子および架橋剤を溶解するための溶媒として疎水性溶媒を使用する理由は、親水性溶媒であると複合電解質 2 8 から液状電解質が溶出し

てしまうためである。第二級アミンのモノマーを構造単位として有する高分子およびイソシアナート基を2つ以上含む物質を溶解する疎水性溶媒の好適な例としては、*n*-ヘキサン等の液状炭化水素類、ジメチルエーテルやジエチルエーテル等のエーテル類、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) やクロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ ) 等の塩化炭化水素類、四塩化炭素またはベンゼンを挙げることができる。

## 【 0 0 6 9 】

工程 S A 2 における浸漬時間は、複合電解質 2 8 の表面に架橋可能な高分子が一様に付着する程度で充分である。

## 【 0 0 7 0 】

次いで、工程 S A 3 において、複合電解質 2 8 の表面に付着させた高分子を架橋する。すなわち、高分子と架橋剤とが相互反応することが可能な温度まで複合電解質 2 8 を加熱する。付着させた高分子がポリベンゾイミダゾールである場合、温度を  $20 \sim 200^\circ\text{C}$  とすることにより相互反応が開始し、30分～12時間程度で架橋されたポリベンゾイミダゾールからなる架橋体保護膜 3 0 の生成が終了する。なお、相互反応を起こさせるための温度および時間は、マトリックス 2 6 に含浸された液状電解質が揮散除去されることのないように設定される。

## 【 0 0 7 1 】

このように、架橋可能な高分子を架橋剤とともに複合電解質 2 8 の表面に付着させた後、該高分子と架橋剤とを相互反応させることにより容易かつ簡便に架橋体保護膜 3 0 を形成することができ、その結果、複合電解質 2 8 の表面が架橋体保護膜 3 0 により被覆されてなる有保護膜複合電解質 2 2 が得られるに至る。

## 【 0 0 7 2 】

次に、第 2 の製法につきそのフローチャートである図 4 を参照して説明する。

## 【 0 0 7 3 】

第 2 の製法は、高分子からなるマトリックス 2 6 中に液状電解質を含浸させることにより複合電解質 2 8 とする工程 S B 1 と、マトリックス 2 6 を構成する高分子の表面部分を架橋して架橋体とすることにより架橋体保護膜 3 0 を形成する工程 S B 2 とを備える。以上から諒解されるように、第 2 の製法は、マトリック

ス 26 が高分子からなる場合に採用することができる。

【0074】

まず、工程 S B 1 において、上記した工程 S A 1 に準拠して高分子からなるマトリックス 26 中に液状電解質を含浸させて複合電解質 28 とする。第 1 の製法と同様に、このようにして得られた複合電解質 28 を、液状電解質が揮散除去しない程度に乾燥するようにしてもよい。

【0075】

次いで、工程 S B 2 において、マトリックス 26 を構成する高分子の表面を架橋剤で架橋する。すなわち、架橋剤が溶解された疎水性溶媒中に複合電解質 28 を浸漬する。例えば、マトリックス 26 を構成する高分子が上記の化学式 (1) ~ (4) に示されるような第二級アミンのモノマーを構造単位として有する塩基性高分子である場合、化学式 (5)、(6) に一般式が示されるイソシアナート基を 2 つ以上含む物質を溶解した上記のような疎水性溶媒中に複合電解質 28 を浸漬すればよい。なお、疎水性溶媒を使用する理由は、第 1 の製法の説明において上述したとおりである。

【0076】

そして、上記した工程 S A 3 に準拠してマトリックス 26 を構成する高分子と架橋剤とを相互反応させる。すなわち、高分子と架橋剤とが相互反応することが可能な温度まで複合電解質 28 を加熱する。勿論、この場合においても、相互反応を起こさせるための温度および時間は、マトリックス 26 に含浸された液状電解質が揮散除去されることのないように設定される。

【0077】

このように、マトリックス 26 が高分子からなる場合には、マトリックス 26 自体を架橋剤と相互反応させることにより簡便に架橋体保護膜 30 を形成することができ、その結果、複合電解質 28 の表面が架橋体保護膜 30 により被覆されてなる有保護膜複合電解質 22 が得られるに至る。

【0078】

なお、上記した第 1 の製法においては、イソシアナート基を 2 つ以上含む物質を架橋剤としてポリベンゾイミダゾールを架橋させる場合を例として説明したが

、架橋剤の種類は、架橋させる高分子の種類に合わせて選定されることはいうまでもない。

#### 【0079】

また、この実施の形態では、有保護膜複合電解質22を備える電気化学的セルとしてリン酸型燃料電池の発電セル（単セル20）を例示したが、特にこれに限定されるものではなく、別の電気化学的セルであってもよい。また、液状電解質の種類を変更することにより有保護膜複合電解質22を移動するイオンの種類を変更することが可能である。

#### 【0080】

##### 【実施例】

##### （1）有保護膜複合電解質22の製造

縦50mm×横50mm×厚み30 $\mu$ mのポリベンズイミダゾール膜からなるマトリックス26を、重量を測定した後に濃度85%のリン酸中に24時間以上浸漬し、マトリックス26中のリン酸の濃度を平衡に到達させ、マトリックス26中にリン酸が含浸されてなる複合電解質28とした。この複合電解質28を80℃で真空乾燥した後に再び重量を測定し、この重量と浸漬前のポリベンズイミダゾール膜の重量とを比較することにより複合電解質28中のリン酸のモル数を算出した。さらに、このモル数からポリベンズイミダゾール膜の構造単位当たりのリン酸の分子量を算出したところ、10.2であった。

#### 【0081】

その一方で、2gのヘキサメチレンジイソシアネート（架橋剤）を50mlのn-ヘキサンに溶解した。次いで、この溶液中に25℃の環境下において複合電解質28を5分間浸漬することにより、該複合電解質28の表面にヘキサメチレンジイソシアネートを付着させた。

#### 【0082】

次いで、複合電解質28に対して、常圧下において80℃で2時間の加熱処理を施すことにより、複合電解質28の表面からn-ヘキサンを除去するとともにマトリックス26を構成するポリベンゾイミダゾールをヘキサメチレンジイソシアネートで架橋させて有保護膜複合電解質22を得た。これを実施例1とする。

## 【 0 0 8 3 】

また、2 g のジシアン酸トルイジン（架橋剤）を 5 0 m l の n - ヘキサンに溶解した以外は実施例 1 と同様にして有保護膜複合電解質 2 2 を得た。これを実施例 2 とする。

## 【 0 0 8 4 】

## （ 2 ） 有保護膜複合電解質 2 2 の保護能

上記のようにして製造された実施例 1、2 の有保護膜複合電解質 2 2 と、表面に架橋体保護膜 3 0 を有していないことを除いては有保護膜複合電解質 2 2 と同様に構成された複合電解質 4 （比較例）を、2 0 ℃に保持された 1 0 0 m l の脱イオン水にそれぞれ 1 分間浸漬した。その後、各々を脱イオン水から取り出し、8 0 ℃で 1 2 0 分間乾燥して脱イオン水を除去した。なお、この試験が、リン酸型燃料電池の実運転に際して有保護膜複合電解質 2 2 が曝される条件よりも過酷であることはいうまでもない。

## 【 0 0 8 5 】

以上の試験における有保護膜複合電解質 2 2 および複合電解質 4 の重量変化から、有保護膜複合電解質 2 2 および複合電解質 4 に残存するリン酸の量（ポリベンズイミダゾール膜の構造単位当たりにおけるリン酸の分子量）を算出した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 6 】

【表 1】

表 1

電解質の種類	脱イオン水浸漬後の リン酸の残留量
実施例 1	2.8
実施例 2	1.8
比較例	1.0

## 【 0 0 8 7 】

表 1 から、有保護膜複合電解質 2 2 におけるリン酸保持能が、架橋体保護膜 3 0 を有していない複合電解質 4 に比して優れていることが明らかである。このことは、複合電解質 2 8 の表面を架橋体保護膜 3 0 で被覆することにより、リン酸

がマトリックス 26 から溶出することが抑制されることを示している。

【0088】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る有保護膜複合電解質によれば、マトリックス中に液状電解質が含浸されてなる複合電解質の表面を架橋された高分子膜（架橋体保護膜）で被覆するようにしている。このため、液状電解質がこの高分子膜の外部へと滲出することが著しく抑制される。したがって、液状電解質が水に溶出することを回避することができるので、電気化学的セルの性能が低下することを抑制することができるという効果が達成される。しかも、前記高分子膜は耐熱性が優れているので、電気化学的セルが高温に曝された場合であっても複合電解質に対する保護能が低下することが回避される。

【0089】

また、本発明に係る燃料電池によれば、上記した有保護膜複合電解質を具備するようにして発電セルが構成されている。したがって、該燃料電池の容器内に水が滞留した場合であっても、この水に液状電解質が溶出することが著しく抑制されるので、燃料電池の電池特性が低下することを回避することができる。

【0090】

しかも、この燃料電池は、比較的低温で運転することができるので、単セルを加熱するヒータ等を小型化することができる。これに伴い、該ヒータ等への通電量が低減する。したがって、燃料電池を小型化するとともに該燃料電池の運転コストを低廉化することができる。

【0091】

さらに、本発明に係る有保護膜複合電解質の製造方法によれば、複合電解質の表面に付着させた高分子またはマトリックスを構成する高分子を架橋させることによって、架橋された高分子膜（架橋体保護膜）を形成するようにしている。このため、液状電解質が揮散除去する程度の高温にまで複合電解質を昇温することなく、しかも、容易かつ簡便に高分子膜を形成することができるという効果が達成される。

【図面の簡単な説明】



【図 1】

本実施の形態に係る有保護膜複合電解質を具備する燃料電池の単セルの概略全体構成図である。

【図 2】

本実施の形態に係る有保護膜複合電解質の概略断面図である。

【図 3】

第 1 の実施形態に係る有保護膜複合電解質の製造方法を示すフローチャートである。

【図 4】

第 2 の実施形態に係る有保護膜複合電解質の製造方法を示すフローチャートである。

【図 5】

従来技術に係る有保護膜複合電解質を具備する燃料電池の単セルの概略全体構成図である。

【図 6】

図 5 の単セルのうち、複合電解質とこれを介装するアノード側電極およびカソード側電極を示す分解斜視図である。

【符号の説明】

1、20…単セル

4、28…複合電解質

5、24…電解質・電極接合体

22…有保護膜複合電解質

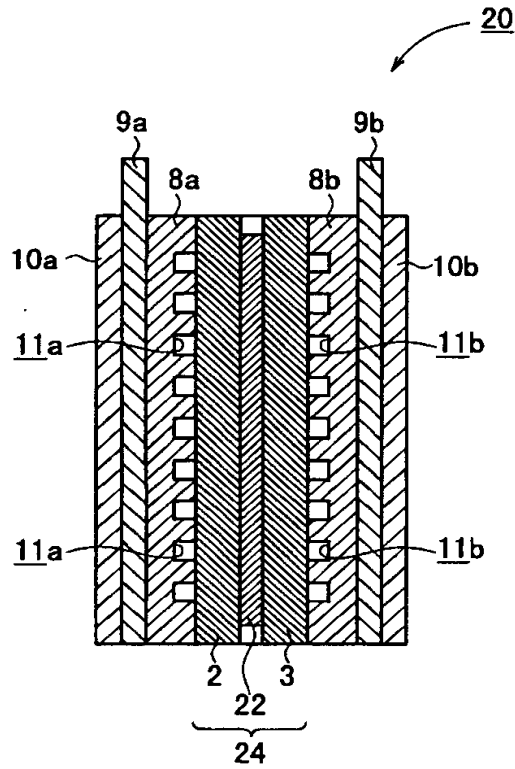
26…マトリックス

30…架橋体保護膜

【書類名】 図面

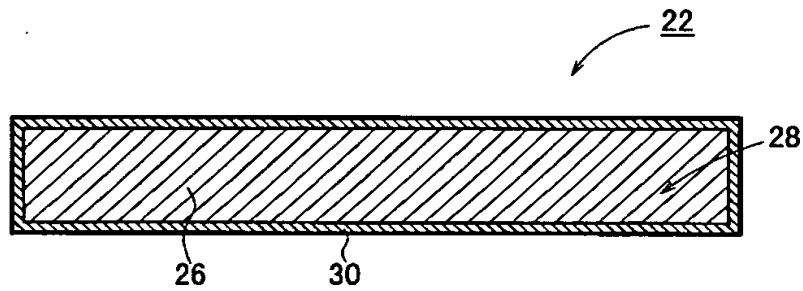
【図 1】

FIG. 1



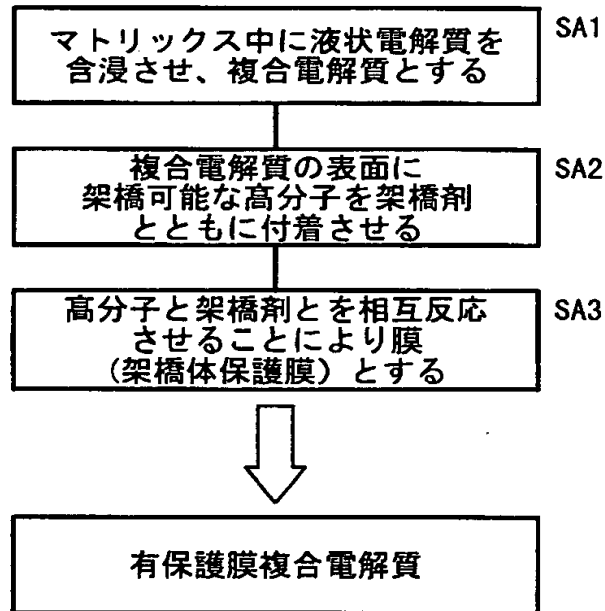
【図 2】

FIG. 2



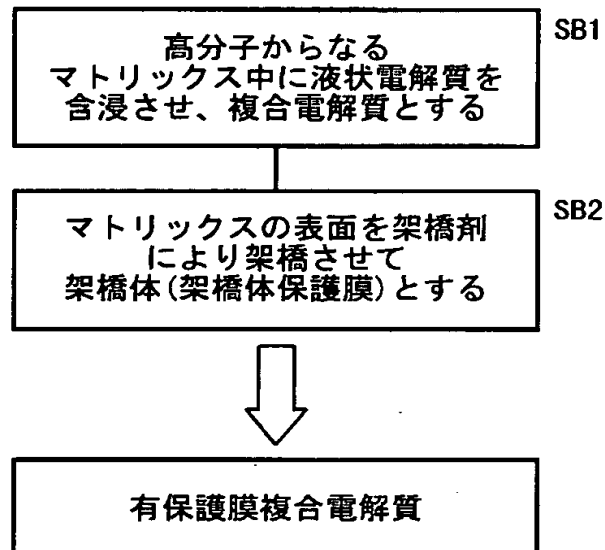
【図 3】

FIG. 3

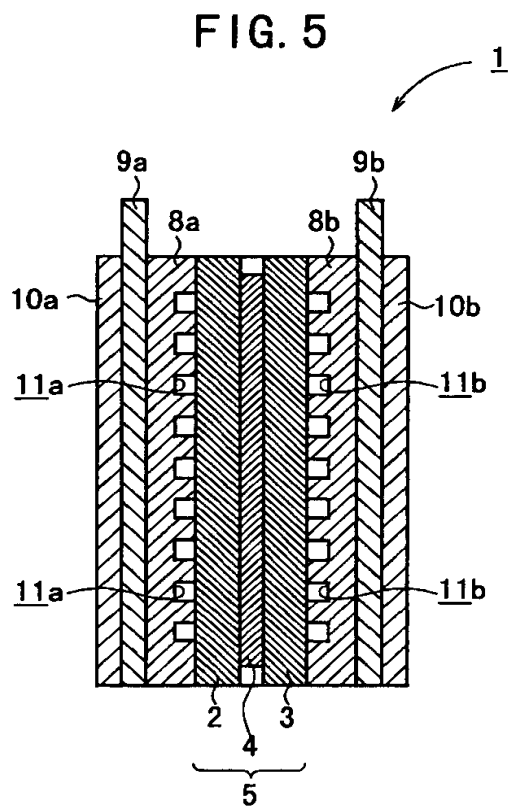


【図 4】

FIG. 4

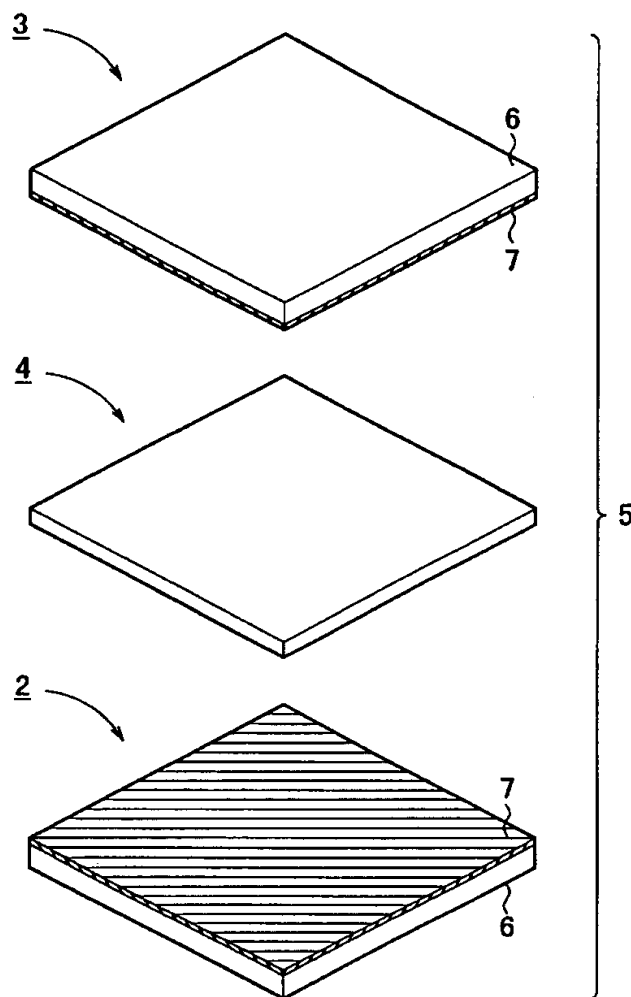


【図 5】



【図 6】

FIG. 6



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐水性、耐熱性および液状電解質保持能に優れ、燃料電池の電解質として好適な有保護膜複合電解質およびその製造方法とそれを備える燃料電池を提供する。

【解決手段】 マトリックス 2 6 中に液状電解質を含浸することにより複合電解質 2 8 とする。この複合電解質 2 8 の表面に架橋可能な高分子を架橋剤とともに付着させる。次いで、該高分子と架橋剤とを相互反応させることにより架橋体保護膜 3 0 を形成する。これにより、複合電解質 2 8 の表面が架橋体保護膜 3 0 で被覆されてなる有保護膜複合電解質 2 2 が得られるに至る。または、マトリックス 2 6 が高分子からなる場合、マトリックス 2 6 自体を架橋するようにしてもよい。この有保護膜複合電解質 2 2 をアノード側電極 2 とカソード側電極 3 との間に介装して電解質・電極接合体 2 4 とし、さらにアノード側電極 2 およびカソード側電極 3 の外側にそれぞれセパレータ 8 a、8 b、集電用電極 9 a、9 b、エンドプレート 1 0 a、1 0 b をこの順序で配置して該エンドプレート 1 0 a、1 0 b 同士を連結することにより燃料電池の単セル 2 0 を構成する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日	1990年 9月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名	本田技研工業株式会社